Zur Kenntnis aromatischer Glykole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Landes-Universität Rostock

vorgelegt von

Friedrich Sibbern-Sibbers,

aus Hamburg.

Rostock.

Ww. H. Winterberg's Buchdruckerei.

1907.

Referent: Herr Professor Dr. Stoermer.

Dem Andenken seines Vaters und seiner Mutter!

Allgemeiner Teil.

Mit Hülfe der für die Synthese organischer Kohlenstoffverbindungen so wichtigen Grignard'schen Reaktion haben Stoermer und v. Schenck eine Anzahl von Glykoläthern erhalten, die ihnen zur Darstellung von Dialkyl- und Diarylacetaldehyden dienten.

Sie gingen dabei vom Phenoxy- und Aethoxyessigester aus. Auf diese Ester, in absolutem Aether gelöst, liessen sie Magnesiumhalogenalkyl oder -aryl einwirken, zersetzten die dabei entstehenden Magnesiumverbindungen mit Wasser und gelangten so zu den Monophenyl- resp. Aethyläthern disubstituierter Glykole. Aus diesen erhielten sie durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die entsprechenden Dialkyl- resp. Diarylacetaldehyde.

Zur Erläuterung mögen folgende Gleichungen dienen:

$$CH_3\,MgJ + C_2H_5O\,.\,CH_2\,.\,COO\,C_2H_5 = C_2H_5O\,.\,CH_2\,.\,C(OMgJ)\,.\,CH_3(OC_2H_5);$$

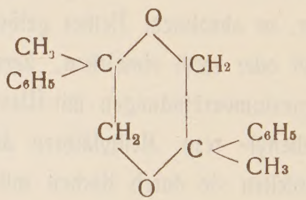
$$C_2H_5O\,CH_2\,C(OC_2H_5)\,CH_3(OMgJ) + CH_3MgJ = C_2H_5O\,CH_2\,C(CH_3)_2(OMgJ) + MgJ\,OC_2H_5;$$

$$C_2H_5O\,CH_2\,C(CH_3)_2\,OMgJ + H_2O = C_2H_5O\,CH_2\,C(CH_3)_2\,OH + HJ + MgO;$$

$$C_2H_5O\ .\ CH_2\ .\ C(CH_3)_2OH - C_2H_5OH =$$
$$HC(CH_3)_2\ HCHO + C_2H_5OH.$$

Im Anschluss an diese Arbeiten habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Stoermer eine weitere Anzahl von Aldehyden, teils unter Beobachtung des von v. Schenck geübten, teils nach einem davon abweichenden Verfahren dargestellt.

Dabei gelangte ich zu einer Reihe von Zwischenprodukten, von denen einige ihrer eigenartigen Struktur wegen besonderes Interesse erregten. Diese heterocyklischen Körper entstanden bei der Darstellung von Glykolen aus diesen durch intermolekulare Wasserabspaltung. Sie stehen in Bezug auf ihre Konstitution und Ableitung in gewisser Beziehung zum Hexahydrobenzol und zum Glycolid, wie aus folgender Konstitutionsformel einer dieser Verbindungen ersichtlich ist.



Ihre Bildungsweise, bei der später eingehender zu beschreibenden Wechselwirkung zwischen Benzoylcarbinol und Magnesiumhalogenalkyl, erklären folgende Formeln:

$$2\ MgJ\ C_2H_5 + C_6\ H_5\ CO\ CH_2\ OH =$$
$$C_6H_5\ C \begin{matrix} \diagup OMgJ \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} .CH_2\ OMgJ + C_2H_6\ ;$$

$$C_6H_5\ C \begin{matrix} \diagup OMgJ \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} .\ CH_2\ OMgJ + 2H_2O =$$
$$C_6H_5\ C_2H_5\ COH\ CH_2\ OH;$$

$$2C_6H_5(C_2H_5)COH\,CH_2OH - 2H_2O = \left(C(C_6H_5)(CH_3)\langle{}^{O-}_{CH_2-}\right)_2 + 2H_2O.$$

Neben diesem Anhydrid liess sich auch das entsprechende Glykol isolieren. Während das Anhydrid ein gelbes, in H_2O nicht lösliches Öl darstellt, ist das Glykol farblos, fest und in H_2O sehr leicht löslich.

Die Bemühungen, ein entsprechend zusammengesetztes diphenyliertes Oxyd darzustellen, blieben, trotzdem die Versuchsbedingungen in mancher Beziehung variiert wurden, erfolglos.

Eine solche intermolekulare H_2O-Abspaltung aus substituierten Glykolen, welche unter Ringschluss zu ähnlichen Verbindungen wie das Glykolid führt, ist bisher nicht beobachtet worden. Wohl aber ist von anderer Seite schon die Bildung ungesättigter Alkohole aus Glykolen durch intramolekulare H_2O-Abspaltung beschrieben. Valeur[1] liess in der Erwartung ditertiäre Glykole zu bekommen C_2H_5MgJ auf Malonsäureester einwirken und erhielt, aus dem intermediör gebildeten, ditertiären Glykol $(C_2H_5)_2COH.CH_2COH(C_2H_5)_2$, entstanden, einen ungesättigten Alkohol von der Formel $C_{11}H_{22}O$, welcher bei 177—178° siedet.

Etwas anders verlief eine Reaktion bei der Valeur CH_3MgJ und Oxalsäureester zusammenbrachte. Er erhielt das Pinakon $(CH_3)_2COH\,COH(CH_3)_2$. Bernsteinsäureester und C_2H_5MgJ lieferten ihm das Glykol

$$(C_2H_5)_2COH\,CH_2\,CH_2\,COH(C_2H_5)_2,$$

welches fest ist und bei 70 °C schmilzt.

[1]) C. rend. 132. 833.

Kling[1] hat ein primärtertiäres Glykol von der Zusammensetzung

$$C_2H_5(CH_3)\,C(OH)\,CH_2\,OH$$

durch Wechselwirkung von C_2H_5MgJ mit wasserfreiem Acetol erhalten und hat, was die chemische Natur der reagierenden Körper anbelangt, ebenso wie ich, Halogenalkyl auf einen Ketonalkohol[2]) einwirken lassen. Weil er zur Begründung von hypothetischen Folgerungen aus dem Verhalten des von ihm studierten Acetols nur dieses einen Präparates benötigte, hat sich Kling jedoch mit der Darstellung anderer Glykole aus dem Acetol nicht weiter befasst. Seiner Unbeständigkeit und schwierigen Darstellungsweise wegen ist das Acetol auch wenig einladend umfangreiche Experimente damit auszuführen.

Durch intramolekulare Wasserabspaltung aus intermediär gebildetem Glykol erhielt ich in einem anderen Falle bei der Einwirkung von Phenoxyessigester auf Magnesiumbromtoluol nicht den Phenyläther des Ditolyläthylenglykols, sondern einen ungesättigten Äther, das Phenoxyditolyläthylen:

$$C_6H_5O\,.\,CH_2\,COO\,C_2H_5 + 2\,MgBrC_6H_4\,CH_3 = C_6H_5OCH_2\,C(C_6H_4\,CH_3)_2\,OMgBr + MgBrO\,C_2H_5;$$

$$C_6H_5\,OCH_2\,C(C_6H_4CH_3)_2\,OMgBr + H_2O = C_6H_5\,OCH_2\,(C_6H_4CH_3)_2\,OH + MgO + HBr;$$

$$C_6H_5\,OCH_2\,C(C_6H_4CH_3)_2\,OH - H_2O = C_6H_5\,OCH : C(C_6H_4CH_3)_2 + H_2O.$$

---

1) C. rend. 137. 756.

2) Während Kling von einem aliphatischen Ketonalkohol ausging, diente mir ein aromatischer, das beständige $C_6H_5COCH_2OH$, als Ausgangsmaterial.

Die Reaktion war also ganz anders verlaufen, als die von v. Schenck bei der Einwirkung von C_6H_5MgBr auf Phenoxyessigester beobachtete, wobei nur der Phenyläther des asym. Diphenyläthylenglykols entstand. Es ist das auf die p-ständige Methylgruppe zurückzuführen, da Mg-o-Bromtoluol wie C_6H_5. MgBr reagiert.

Aus derartigen die Phenoxygruppe enthaltenden Körpern gelingt es kaum, wie schon v. Schenck[1] angibt, durch Kochen mit Schwefelsäure verschiedenster Konzentration Aldehyde zu erhalten.

Ersetzt man aber in diesen Verbindungen die Phenoxygruppe durch die Aethoxygruppe, so lassen sich aus diesen Aethyläthern durch Einwirkung von verdünnten Säuren Aldehyde erfolgreich gewinnen.

Die Möglichkeit, einen derartigen Gruppenaustausch in bequemer Weise zu bewirken, ist erst gegeben, seitdem Stoermer und seine Schüler an vielen Beispielen zeigten, dass alkoholisches Kali unter Druck Phenoxyverbindungen in der Regel in diesem Sinne zu verändern vermag.

Aus dem von mir dargestellten Phenoxyditolyläthylen erhielt ich z. B. so neben Ditolyläthylen, Aethoxyditolyläthylen; aus letzterem stellte ich durch Kochen mit Salzsäure den Ditolylacetaldehyd dar.

Die merkwürdige Bildung von Ditolyläthylen beim Erhitzen des Phenoxyditolyläthylens mit alkohol. KOH unter Druck ist auf einen Reduktionsprozess zurückzuführen,

$$C_6H_5O\,.\,CH = C(C_7H_7)_2 + H_2 = C_6H_5OH + CH_2:C(C_7H_7)_2.$$

---

[1]) Dissertation, Rostock, 1905.

da von Biesenbach[1] in analoger Weise bei der Einwirkung von alkohol. KOH auf $C_6H_5O \,.\, CH = CH \,.\, C_6H_5$ Phenoxystyrol zuerst beobachtet worden ist.

Diese Beobachtung der Bildung von Ditolyläthylen ist auch von theoret. Bedeutung, insofern, als erst hierdurch die analoge von Biesenbach vollkommen erklärt wird. Biesenbach fand, dass aus Phenoxystyrol unter den angegebenen Bedingungen Styrol entsteht und nahm in seiner Dissertation an, dass intermediär aus Phenoxystyrol Phenylacetylen entstände, das dann durch H zu Styrol reduziert würde.

$$C_6H_5O \,.\, CH : CHC_6H_5 = C_6H_5OH + C_6H_5 \,.\, C \vdots CH.$$

$$C_6H_5C \vdots CH + H_2 = C_6H_5 \,.\, CH : CH_2.$$

Wäre diese Annahme richtig, so müsste, falls im Phenoxystyrol noch ein α-H-Atom ersetzt würde, wie das bei meinem Phenoxyditolyläthylen der Fall ist, daraus durch Phenolabspaltung folgende Verbindung entstehen:

$$C_6H_5O \,.\, CH : C(C_7H_7)_2 = C_6H_5OH + > C = C(C_7H_7)_2$$

was nur unter Wanderung einer Tolylgruppe, also Bildung von $C_7H_7 \,.\, C \vdots C \,.\, C_7H_7$ möglich ist.

Das Reaktionsprodukt bestand aber aus asym. Ditolyläthylen, wie bewiesen wurde, so dass die oben zuerst gegebene Annahme richtig ist.

v. Schenck[2]) erhielt bei der Einwirkung alkoholischen Kaliums auf den Phenyläther des Diphenyläthylenglykols im Auto klaven bei 200 ° den öligen Aethyläther des Diphenyläthylen-

---

[1]) Ber. 38. 1958.

[2]) Dissertation, Rostock, 1905.

glykols; ausserdem war noch ein kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt 122° entstanden, welchen v. Schenck auf Grund von Analysen als Diphenyläthyläthylenglykol ansprach. Allerdings ergaben von ihm ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen und die titrimetrische Bestimmung der Essigsäure des Diacetates Werte, die besser mit einem Diphenyläthylenglykol, $(C_6H_5)_2\,COH\,CH_2\,OH$, in Einklang zu bringen waren. Auch das Auftreten von Formaldehyddämpfen, welches von Schenck beim Erhitzen der Kristalle für sich beobachtete, liessen es fraglich erscheinen, ob dem Körper, welcher von ihm nicht weiter untersucht wurde, die von ihm angegebene Formel zukommt.

Diesen kristallinischen Körper habe ich näher untersucht und besonders die Zersetzungsprodukte, welche der Körper, für sich erhitzt, liefert, identifiziert. Es stellte sich dabei heraus, dass in der v. Schenckschen kristallinischen Verbindung nicht ein Diphenyläthyläthylenglykol, sondern ein unsymmetrisch substituiertes Diphenyläthylenglykol vorlag.

Es gelang mir das letztere nach einer später genauer zu beschreibenden Methode, welche die Bildung von Diphenyläthylglykol völlig ausschliesst, darzustellen, nämlich durch Einwirkung von C_6H_5MgBr auf Benzoylcarbinol $C_6H_5CO\,.\,CH_2\,OH$.

Die erhaltenen farblosen, nadelförmigen Kristalle glichen der v. Schenckschen Verbindung sowohl in den physikalischen Eigenschaften als auch in ihrem chemischen Verhalten vollkommen. Sie waren bezw. in Alkohol, Aether, Benzol leicht, sehr schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser; sie schmolzen bei 122° und eine Mischprobe derselben mit dem v. Schenckschen Körper zeigte unverändert denselben Schmelzpunkt, ein Beweis dafür, dass das Gemenge nicht aus zwei verschiedenartigen Kör-

pern bestand, sondern eine einheitlich zusammengesetzte Verbindung enthielt.

v. Schenck stellte die Konstitutionsformel jenes Körpers nach den Ergebnissen einiger Elementaranalysen auf; da nun der prozentische Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff des Diphenyläthylglykols von demjenigen des Diphenylglykols sehr wenig verschieden ist,

Diphenyläthylglykol enthält 79,34 % C und 7,44 % H,

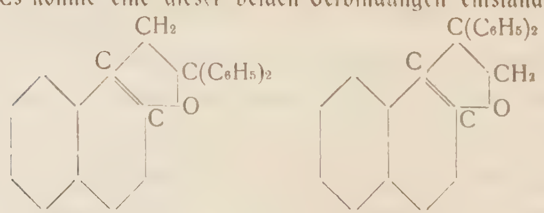
Diphenylglykol „ 78,50 % C und 6,54 % H,

so war in diesem Falle ein Irrtum sehr leicht möglich.

Das Auftreten von Formaldehyd beim Erhitzen des Körpers für sich, welches bereits Stoermer und v. Schenck beobachteten, ist, wie sich aus meinen Untersuchungen ergab, mit einer gleichzeitig statthabenden intermediären Bildung von Benzhydrol verknüpft. Letzteres zerfällt weiter in Diphenylmethan, Benzophenon und Wasser, Spaltungsprodukte, welche von mir in dem Rückstand des längere Zeit trocken erhitzten Diphenyläthylenglykols nachgewiesen werden konnten.

Den während meiner Versuche in reichlicher Menge gewonnenen Diphenylacetaldehyd habe ich zur Darstellung eines von Fritsch und Buttenberg[1]) durch Kondensation von $CH(C_6H_5)_2COH + C_{10}H_7OH$ erhaltenen Körpers, dessen Konstitution sie in Frage gestellt liessen, benutzt.

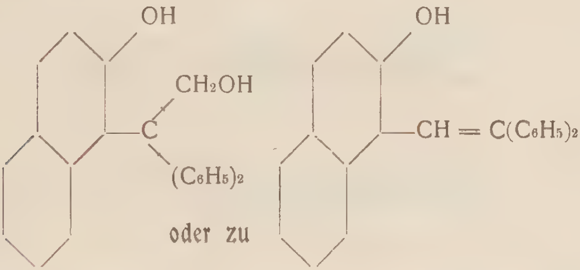
Es konnte eine dieser beiden Verbindungen entstanden sein:



[1]) Ann. d. Chemie 279. 333. (1894)

Da nach den Untersuchungen von Kippe[1]) die Aufspaltung der phenylierten Cumarane mit alkoholischem Kali unter Druck zu leicht bestimmbaren Phenolen führt, erschien eine Konstitutionsermittelung des Körpers möglich.

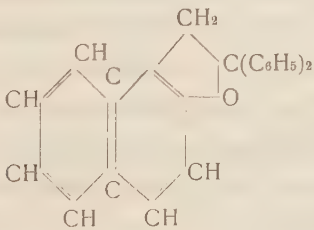
Die Aufspaltung des Diphenylnaphtocumarans musste, je nachdem es der einen oder anderen Formel entspricht entweder zu



β-Oxynaphtyldiphenyl-aethylalkohol. β-Oxynaphtyl-ω-Diphenylaethylen.

führen.

Der letztere Körper wurde erhalten und damit bewiesen, dass der Fritsch-Buttenbergsche Körper folgende Konstitutionsformel besitzt:



[1]) Dissertation, Rostock. (B. 36. 3993).

Experimenteller Teil.

Diphenyläthylenglykol.

$(C_6H_5)_2 . COH . CH_2 OH.$

Durch Auflösen von 4,8 g Magnesiumspähnen in einer Mischung von 31,4 g Brombenzol mit wasserfreiem Aether stellte ich mir in bekannter Weise eine Lösung von Magnesiumbrombenzol dar, und fügte dieselbe tropfenweise zu 13,6 g Benzoylcarbinol, welches in wasserfreiem Aether gelöst war, hinzu. Der Kolben, in dem die Reaktion stattfand, trug einen Rückflusskühler, mittels dessen die durch die Reaktionswärme entwickelten Aetherdämpfe verdichtet und in den Kolben zurückgeleitet wurden.

Als die gesamte Magnesiumverbindung eingetragen war, bestand der Inhalt des Kolbens aus einer weissen, breiigen Masse, die zur Vervollständigung der Reaktion noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurden Eisstückchen in den Kolben geworfen, mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, und alsdann die ätherische von der wässerigen Lösung mit Hilfe eines Scheidetrichters getrennt. Die wässrige Lösung wurde noch einige Male mit Aether ex-

trahiert, und die vereinigten ätherischen Lösungen mit Sodalösung, um geringe Menge Essigsäure zu entfernen, geschüttelt. Durch Abdestillieren des Aethers der ätherischen Lösung erhielt ich einen gelben, öligen Rückstand; derselbe wurde sofort mit konzentrierter $NaHSO_3$-Lösung emulgiert.

Nach zwölfstündigem Stehen filtrierte ich die entstandene Bisulfitverbindung des bei der Reaktion unverändert gebliebenen Benzoylcarbinols an der Saugpumpe ab, wusch mit viel Aether aus und trennte das gelbe, ätherische vom farblosen, wässerigen Filtrat. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Na_2SO_4 wurde der Aether abdestilliert. Das zurückbleibende, hellbraune Öl erstarrte nach Verlauf von 12 Stunden grösstenteils. Die unreinen Kristalle wurden in wenig heissem Benzol aufgelöst und dieser Lösung viel heisses Ligroin zugesetzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit hatten sich farblose Nadeln ausgeschieden. Sie wurden wiederholt aus einer Mischung von heissem Ligroin mit wenig Benzol umkristallisiert.

Schmelzpunkt 122°.
Ausbeute: 14 % d. Theorie.

Das Diphenyläthylenglykol liefert beim Erhitzen für sich Formaldehyd; eine Anzahl weiterer Eigenschaften desselben sind bereits eingangs erwähnt worden.

Analyse.

0,2351 g Substanz lieferten 0,6788 g CO_2 und 0,1398 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C 78,50 %	C 78,74 %
H 6,54 %	H 6,60 %

Darstellung des Benzoylcarbinols.

Das für meine Arbeiten in grösserer Menge benötigte Karbinol stellte ich mir in folgender Weise mit guter Ausbeute dar:

Nach dem von Möhlau[1]) angegebenen Verfahren, welches sich sowohl mit Rücksicht auf die gute Ausbeute (ca. 60 %) als auch der einfachen Operation wegen ganz vorzüglich bewährt, bereitete ich zunächst Bromacetophenon. Das Gemisch von reinstem Brom, Acetophenon und Eisessig wurde von mir jedoch nicht auf dem Wasserbade erhitzt, sondern die Einwirkung des Broms auf das Acetophenon wurde durch den Einfluss des Sonnenlichts vervollkommnet. Die dunkelrote Flüssigkeit bedarf einer nur kurzen Belichtung; dabei tritt unter gleichzeitiger Erwärmung der Lösung ein Farbenumschlag von rot in gelb ein. Die blassgelbe Lösung des Bromacetophenons wurde sofort in viel Eiswasser langsam unter Umrühren eingegossen. Das $C_6H_5\,CO\,CH_2\,Br$ schied sich dabei kristallinisch ab und wurde nach Verlauf von 24 Stunden an der Saugpumpe abfiltriert. Das annähernd reine, von H_2O und einem in der Nebenreaktion entstehenden, öligen Körper befreite Bromacetophenon wurde in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Kaliumacetat vermischt. In kurzer Zeit schied sich aus der kalten, klaren Lösung in grosser Menge KBr aus; durch halbstündiges Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler suchte ich die Reaktion zu vervollständigen und goss dann die noch heisse Flüssigkeit in viel Eiswasser, wobei sich das Acetophenonacetat zunächst ölig abschied;

---

[1]) Ber. XV. 2464.

nach 24stündigem Stehen war es kristallinisch geworden und wurde vom H_2O und öligen Verunreinigungen durch Absaugen an der Saugpumpe und darauf folgendes Ausbreiten auf Tontellern möglichst befreit. Das rohe Acetat wurde nun am Rückflusskühler im Oelbade mit der 50fachen Menge H_2O und überschüssigem $BaCO_3$ (Fischer & Busch)[1] 2 Stunden lang gekocht, die entstandene gelbe Lösung heiss filtriert und durch Einstellen derselben in Kältemischung das Benzoylcarbinol daraus kristallinisch und nahezu rein abgeschieden. Es wurde an der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit und letztere nicht mit Äther extrahiert, um darin befindliche sehr geringe Mengen Karbinol zu gewinnen, sondern zur Darstellung neuer Mengen Karbinols wieder mit $Ba CO_3$ und Acetophenonacetat gekocht.

Das Benzoylcarbinol erhielt ich durch Umkristallisieren aus kochendem Ligroin in prachtvollen, farblosen Nadeln rein und wasserfrei.[2]

Diacetat des Diphenyläthylenglykols.

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2\,C\,.\,O\,.\,CO\,CH_3 \\ \qquad\;\;\, | \\ \qquad H_2\,C\,.\,O\,.\,CO\,CH_3 \end{array}$$

Von dem dargestellten Glykol wurden 2 g mit 2 g fein zerriebenem, entwässertem Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler im Ölbade eine Stunde lang zum Sieden erhitzt.

---

1) Ber. XXIV 2680.

2) Dieses H_2O-freie Carbinol gelangte bei allen Synthesen zur Verwendung.

Die erkaltete Salzmasse machte ich mit sehr verdünnter Natronlauge schwach alkalisch, um überschüssiges Essigsäureanhydrid zu entfernen, und filtrierte das ungelöst bleibende, hellbraune, rohe Diacetat ab. Es wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und die Lösung desselben in absolutem Alkohol mit Tierkohle zur Entfärbung gekocht. Aus der heiss filtrierten Flüssigkeit hatten sich nach dem Erkalten farblose, rhombische Täfelchen abgeschieden. Sie wurden nochmals aus heissem Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag, wie schon v. Schenck[1] festgestellt hat, bei 145,5 ° C.

Analyse.

0,1791 g Substanz lieferten 0,477 g CO_2 und 0,0962 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$:		Gefunden:	
C	72,48 %	C	72,64 %
H	6,04 %	H	5,97 %

Verwandlung des Diphenyläthylenglykols in Aethoxydiphenyläthylenglykol.

$C_2H_5\ OCH_2 . C(C_6H_5)_2\ OH.$

Es ist v. Schenck[2] gelungen das Aethoxydiphenylglykol durch Erhitzen mit alkoholischem Kali im Autoclaven in geringer Menge in das Glykol zu überführen. Auf demselben Wege konnte ich den umgekehrten Vorgang herbeiführen.

---

[1]) Dissertation.

[2]) Dissertation.

Ich erhitzte 4 g des Glykols mit 4,5 g KOH und 30 cc Alkohol 12 Stunden lang im Autoclaven auf 192 °. Zur Trennung der Aethoxyverbindung vom unveränderten Glykol, extrahierte ich die durch Abdampfen vom Alkohol befreite, trockene Salzmasse mit wenig kaltem Ligroin, worin das Glykol nahezu unlöslich ist und erhielt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels 0,17 g blassgelber Aethoxyverbindung.

Spaltung
des unsym. Diphenyläthylenglykols
und dessen Aethyläthers durch verdünnte Schwefelsäure.

Beim Kochen von Glykolen mit 20 %iger Schwefelsäure erhielten Zincke und Breuer[1] daraus durch Wasserabspaltung und intramolekulare Atomverschiebung Aldehyde.

In derselben Weise hat v. Schenck aus dem Aethoxydiphenyläthylenglykol den Diphenylacetaldehyd dargestellt. Ebenso konnte ich aus dem Diphenyläthylenglykol, wie zu erwarten war, denselben Aldehyd gewinnen.

Um zu erfahren, in welchem Masse die Umwandlung jener Verbindungen in den Aldehyd von statten geht, habe ich auf gewogene Mengen derselben verdünnte, kochende Schwefelsäure einwirken lassen und den entstandenen Aldehyd in Form seiner Bisulfitverbindung gewogen. Dabei stellte sich heraus, dass das Glykol nach vierstündigem Kochen mit der Schwefelsäure am Rückflusskühler vollkommen in Aldehyd umgewandelt war, wäh-

---

[1]) A. 198. 156. (1879).

rend sich aus der Aethoxyverbindung selbst nach achtstündigem Kochen eine vollständige Abspaltung von C_2H_5OH nicht erreichen liess.

In allen Fällen wurde die Schwefelsäure nach dem Kochen wiederholt mit Aether extrahiert, darauf der Aether verdampft, und das restierende Oel mit konzentrierter Bisulfitlösung längere Zeit geschüttelt. Nach 24 Stunden wurde die entstandene Bisulfitverbindung scharf abgesogen, mit Aether ausgewaschen und nach dem Trocknen an der Luft gewogen.

Ich erhielt dabei folgende Resultate:

a. Aethoxyverbindung.

Verwendet:	4,14 g.	4,18 g.	4,19 g.
Mit 20 %iger H_2SO_4 gekocht:	$^1/_2$ Stde.	4 Stden.	8 Stden.
Erhaltene Menge Bisulfitverbindung:	0,41 g	2,73 g.	4,07 g.

b. Diphenyläthylenglykol.

Verwendet:	2,10 g.
Mit 20 %iger H_2SO_4 gekocht:	4 Stdn.
Erhaltene Menge Bisulfitverbindung:	3,29 g.

Den Aether, welchen ich zum Auswaschen der Bisulfitverbindung benutzt hatte, trennte ich von der verdünnten H_2SO_4, schüttelte letztere wiederholt mit Aether aus, vereinigte die ätherischen Auszüge und verdampfte den Aether nach 12stündigem Trocknen mit entwässertem Na_2SO_4. Die Rückstände an Aethoxyverbindung waren beträchtlich, während die 2,1 g Glykol nur 0,09 g eines dunklen Oels lieferten.

Zur Charakterisierung des erhaltenen Diphenylacetaldehyds wurde derselbe teils in das schon von Auwers[1] beschriebene, bei 120 ° schmelzende Oxim übergeführt, teils stellte ich daraus in folgender Weise das Semicarbazon her:

Semicarbazon des Diphenylacetaldehyds.

$CH (C_6H_5)_2 CH : N . NH . CO . NH_2$

Zu der alkoholischen Lösung des Diphenylacetaldehyds wurde überschüssiges, in wenig Wasser gelöstes Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat hinzugefügt, und die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade eine Viertelstunde gelinde erwärmt.

Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden gestanden hatte, goss ich dieselbe in viel Wasser. Dabei schied sich in feiner Verteilung ein gelbliches Öl, welches nach 12stündigem Stehen kristallinisch erstarrt war, ab. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und zur Entfärbung mit Tierkohle in alkoholischer Lösung gekocht. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus heissem, wenig verdünntem Alkohol erhielt ich das reine Semicarbazon in farblosen, gut ausgebildeten Nadeln mit dem Sm. 162 ° C.

Das Semicarbazon löst sich sehr schwer in kaltem Äther, Wasser und Alkohol; in heissem Äther, weit besser aber noch in heissem Alkohol löst es sich leicht auf.

---

[1]) B. 24. 1780.

Analysen.

0,2161 g Substanz lieferten 0,563 g CO_2 und 0,1129 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
C 71,15 %	C 71,06 %
H 5,93 %	H 5,80 %

0,1061 g Substanz ergaben bei 752,5 mm Druck und 14 ° C 1485 cc N.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
N 16,60 %	N 16,31 %

Phenoxymethyldiphenylcarbinol.

$C_6H_5OCH_2 . C(C_6H_5)_2 OH.$

4,24 g Phenoxyacetophenon wurden in wasserfreiem Äther gelöst, und diese Lösung allmählich einer anderen durch Eis gekühlten, ätherischen, aus 3,14 g C_6H_5Br und 0,48 g Mg. hinzugefügt. Das erhaltene, klare, dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wurde in bekannter Weise durch Eiswasser und Essigsäure zersetzt, und das gebildete Carbinol mit Äther extrahiert.

Die ätherische Lösung wurde mit entwässertem Na_2SO_4 getrocknet, und darauf der Äther durch Abdestillieren entfernt. Es hinterblieb ein hellbraunes Öl, welches sehr bald kristallinisch erstarrte.

Die Salzmasse wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und lieferte farblose Kristalle, die dasselbe Aussehen sowie dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften hatten, wie diejenigen des von v. Schenck auf anderem Wege gewonnenen Phenoxymethyldiphenylcarbinols.

Mit dieser Verbindung war also die von mir hergestellte identisch.

Analyse.

0,2910 g Substanz lieferten 0,8819 g CO_2 und 0,1694 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2$:	Gefunden:
C 82,76 %	C 82,65 %
H 6,21 %	H 6,47 %

Verhalten des Phenyläthers

des unsymmetrischen Diphenyläthylenglykols gegen alkoholische Kalilauge unter Druck und verschiedenen Versuchsbedingungen.

Das Diphenyläthylenglykol geht, wie schon erwähnt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 leicht und nahezu quantitativ in Diphenylacetaldehyd über, weit schwieriger und mit schlechterer Ausbeute dagegen die Äthoxyverbindung des Glykols, kaum die Phenoxyverbindung.

Es war daher von Interesse zu erfahren, ob eine beliebige Menge KOH, wie sie v. Schenck auf das Phenoxymethyldiphenylcarbinol hatte einwirken lassen, stets die drei wesentlichen Reaktionsprodukte in denselben Mengenverhältnissen liefert, oder ob das eine oder andere bei variierenden Mengen KOH in grösserem oder geringerem Masse gebildet wird.

Um darüber Aufklärung zu erhalten, liess ich auf 15 g der Phenylverbindung 30 cc Alkohol von 96 % mit einem,

resp. zwei, resp. vier Molekülen KOH, auf die Phenylverbindung berechnet, bei einer Temperatur von ca. 180—240 °C im Autoclaven einwirken.

Dabei ergab sich, dass 1 Mol. KOH nicht völlig zur Abspaltung der Phenylgruppe ausreicht; ferner, dass beide Verbindungen, Glykol und Äthoxyverbindung, neben Essigsäure entstehen.

Bei der Verwendung von zwei oder vier Mol. KOH war die Phenylgruppe ganz beseitigt, Äthoxyverbindung hauptsächlich, und in geringerer Menge Glykol gebildet. Letzteres entsteht bei Einwirkung von 2 Mol. KOH in relativ grösster Menge; ein erheblicher Überschuss an KOH hat, wie sich bei später angestellten Versuchen ebenfalls stets ergab, auf die Bildung des Glykols einen ungünstigen Einfluss.

Von dem Verlauf der Reaktion gibt die folgende Tabelle ein Bild.

Verwendete Menge KOH auf 15 g Phenoxyverbindung.	Entstandenes		Entstanden an	
	Phenol.	Glykol.	Aethoxyverbindung.	Glykol + Aethoxyverbindung.
1 Mol. = 2,9 g	2,27 g	4,84 g	11,72 g[2])	15.84 g[1])
2 Mol. = 5,8 g	4,59 g	5,41 g	7,09 g	11,85 g
4 Mol. = 11,6 g	4,60 g	0,73 g	11,32 g	11,83 g

[1]) Einschliesslich unzersetzter Phenoxyverbindung.

[2]) Einschliesslich unzersetzter Phenoxyverbindung und geringen Mengen hochsiedenden Anteils des zur Extraction verwendeten Ligroins.

Hätten sich die verwendeten 15 g Phenoxyverbindung vollständig in Glykol verwandelt, so würde ich 11,07 g desselben erhalten haben, wäre aber ausschliesslich Aethoxyverbindung entstanden, so hätte ich davon 12,52 g bekommen.

Bei vollständiger Abspaltung der Phenoxygruppe beträgt die Menge des dabei frei werdenden Phenols 4,86 g.

Die Isolierung der Reaktionsprodukte geschah in folgender Weise:

Der Inhalt des Autoklaven wurde mit Alkohol vollkommen in eine Porzellanschale gespült, der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft, darauf der ölige Rückstand mit H_2O aufgenommen und mit Äther häufig extrahiert. Nach dem Trocknen des Äthers mit entwässertem Na_2SO_4 wurde derselbe abfiltriert, das Na_2SO_4 wiederholt mit wasserfreiem Äther ausgezogen und sämtliche ätherischen Lösungen vereinigt. Im gewogenen Kölbchen wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand — Glykol + Äthoxyverbindung[1] — im Dampftrockenschrank eine halbe Stunde erhitzt; nach dem Erkalten wurde das Kölbchen gewogen.

Um aus der wässrigen, alkalischen Lösung das Phenol zu erhalten, fügte ich verdünnte H_2SO_4 bis zur schwach sauren Reaktion hinzu und extrahierte das abgeschiedene Phenol mit Äther. Im übrigen wurde die ätherische Lösung ganz ebenso behandelt wie jene, welche das Glykol und die Äthoxyverbindung enthielt.

Über die Reinheit des erhaltenen Phenols orientierte ich mich durch Destillieren desselben. Im Fall 1 hinterblieb im Kölbchen eine grössere Menge eines braunen, dickflüssigen Rückstandes, während das sich verflüchtigende Phenol innerhalb des Kühlers

---

[1]) event. einschliesslich unzersetzter Phenoxyverbindung.

erstarrte. Im Fall 2 und 3 war der Rückstand gering, fast das gesamte, übergehende C_6H_5OH erstarrte im Kühler.

Aus dem Gemisch von Aethoxyverbindung und Glykol gewann ich das erstere durch Extrahieren mit Ligroin[1]). Letzteres wurde heiss dem Gemenge beider Verbindungen hinzugefügt, und die Lösung nach dem Erkalten abfiltriert. Das Ausziehen mit Ligroin wurde, um eine möglichst quantitative Trennung beider Körper zu erreichen, wiederholt vorgenommen.

Dabei ging im Fall 1 ausser der Aethoxyverbindung auch das in kaltem Ligroin etwas lösliche, unzersetzt gebliebene Phenoxycarbinol in Lösung; zurückblieb das in kaltem Ligroin fast unlösliche Glykol.

Die in dieser Weise getrennten Verbindungen wurden vom Ligroin durch Abdampfen auf dem Wasserbade befreit, und der Rückstand nach $^1/_2$stündigem Trocknen im Dampftrockenschrank gewogen.

Das bei den verschiedenen Versuchen entstandene, in oben beschriebener Weise isolierte Glykol hatte — durch Verunreinigungen bedingt — einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt als das reine; während letzteres bei 122° schmilzt, lag der Schmelzpunkt der unreinen Produkte bei 106—118°. Durch einmaliges Umkristallisieren aus heissem Ligroin mit wenig Benzol erhielt ich in allen Fällen das farblose, in seidenglänzenden Nadeln kristallisierende, bei 122° schmelzende Glykol.

Aus den geschilderten Versuchen geht hervor, dass zur Abspaltung der Phenoxygruppe 1 Mol. KOH auf 1 Mol. Car-

---

[1]) Weil das Ligroin hochsiedende Bestandteile enthielt, welche aus der Äthoxyverbindung bei Wasserbadhitze nicht zu entfernen waren, verwendete ich bei späteren Versuchen das leicht flüchtige Gasolin.

binol nicht ausreicht, wohl aber 2 Mol. KOH. Es lag die Vermutung nahe, dass auch eine geringere Menge KOH dasselbe zu bewirken vermöchte, und dass gleichzeitig dadurch die vorzugsweise Bildung von Glykol erreicht werden könnte.

Bei einem weiteren Versuch liess ich, um mich darüber zu informieren, nur $1^1/_2$ Mol. KOH auf 1 Mol. Carbinol einwirken und erhielt dabei an Phenol 4,52 g, an Aethoxyverbindung und Glykol 12,72 g, an Glykol 3,52 g und an Aethoxyverbindung 8,52 g.

Durch die Verwendung von $1^1/_2$ Mol. KOH war demnach der beabsichtigte Erfolg nur zum Teil erreicht worden.

Wie schon früher bemerkt, sollte durch diese Versuche nicht nur die kleinste, zur Abspaltung der Phenylgruppe notwendige Menge KOH ermittelt werden, sondern es sollte gleichzeitig noch untersucht werden, ob durch Verwendung bestimmter Mengen KOH die Bildung entweder nur des Glykols oder nur der Aethoxyverbindung herbeigeführt werden kann. Da die vorwiegende Bildung der einen oder der anderen dieser Verbindungen bei Einwirkung verschiedener Mengen KOH, wie aus den bisherigen Versuchen hervorgeht, misslang, war noch aufzuklären, ob die Temperatur, welche bei allen Versuchen nicht konstant erhalten wurde, bei der Reaktion eine wesentliche Rolle spielt.

Die folgenden Versuche, bei denen bestimmte Hitzegrade innegehalten wurden, gaben darüber weiteren Aufschluss.

Verwendete Menge:			Temperatur.	Dauer.	Erhaltene Mengen:			
Flüssigkeit.	Carbinol.	KOH			Phenol.	Glykol.	Aethoxy-verbindg.	Glykol + Aethoxy-verbindg.
Alkohol v. 96 % 30 cc.	15,0	1,5 Mol.	197	12 Stunden	4,45 g	3,54 g	8,14 g	12,11 g
,,	15,0	,,	180	,,	4,55 g	3,64 g	7,72 g	11,88 g
,,	15,0	,,	146	,,	2,00 g	8,95 g[1])	4,89 g[1])	14,10 g[1])
,, 50 cc.	15,0	,,	181	,,	4,58 g	3,44 g	8,53 g	12,14 g
Wasser 30 cc.	15,0	,,	210	,,	0,28 g	—	—	14,86 g[1])
Alkohol v. 96 % 30 cc.	15,0	4 Mol.	170	,,	4,59 g	1,98 g	9,71 g	11,85 g

[1]) Einschl. des darin enthaltenen, unzersetzten Carbinol.

Eine Herabsetzung der Temperatur hatte auf den Reaktionsverlauf keinen Einfluss, ebenso nicht die Verwendung einer grösseren Menge Alkohol oder die Einwirkung grösserer Mengen KOH auf das Carbinol bei niedriger Temperatur.

Versuch 5 wurde unter Verwendung von H_2O an Stelle des Alkohols ausgeführt. Die Zersetzung der Phenoxyverbindung war unter diesen Umständen eine sehr geringe. Es war das wohl hauptsächlich auf den geringen Druck, der im Autoklaven herrschte, zurückzuführen, weniger darauf, dass das Carbinol in der wässrigen Kalilauge nicht fein genug verteilt war.

Ein weiterer Versuch gab darüber Aufschluss.

Es wurde eine heiss gesättigte Kalilauge hergestellt, dazu 15 g der Phenoxyverbindung gegeben, und die Mischung unter Verwendung eines Rührapparates im Ölbade am Rückflusskühler 12 Stunden lang im Sieden erhalten.

Die Abspaltung von Phenol war unter diesen Versuchsbedingungen eine minimale.

Die Zersetzungsprodukte
des auf ca. 310° erhitzten
Diphenylaethylenglykols.

Stoermer und v. Schenck[1] haben bei starkem Erhitzen dieses Glykols das Auftreten von Formaldehyd beobachtet.

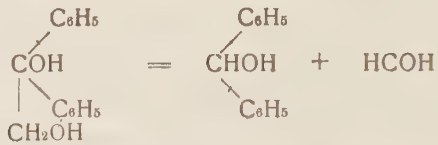
Es war von Interesse über den Mechanismus der Reaktion, welche zur Bildung dieses Aldehyds führte, näheres zu erfahren.

Zu dem Zwecke mussten die bei der Zersetzung gleichzeitig auftretenden Verbindungen isoliert, und ihre Natur festgestellt

[1]) Dissertation, Rostock.

werden. Es ergab sich dabei, dass ausser dem Aldehyd noch Wasser, Benzophenon und Diphenylmethan entstanden waren.

Nachdem ich mir über die Art der Spaltungsprodukte Aufklärung verschafft hatte, war es unschwer die Entstehung derselben neben oder nach einander abzuleiten, zumal schon früher über Zersetzungsprodukte des trocken erhitzten Benzhydrols, welches bei meinen Versuchen neben Formaldehyd zunächst entstanden sein wird,



von anderer Seite ausführliche Untersuchungen angestellt worden sind.

Bereits im Jahre 1864 berichtete Linnemann[1] folgendermassen: „Unterwirft man grössere Mengen Benzhydrol der Destillation, so beobachtet man das Auftreten von H_2O. Dieses rührt nicht etwa von zufällig eingeschlossenem H_2O her, denn, wenn man das Destillat trocknet und von neuem erhitzt, so entwickelt sich abermals H_2O.

Das Benzhydrol erleidet bei der Destillation eine Zersetzung unter Bildung von H_2O, indem gleichzeitig eine über 300^0 siedende Substanz entsteht, nämlich Benzhydroläther."

Unter den bei meinen Versuchen auftretenden Zersetzungsprodukten konnte ich den Benzhydroläther nicht auffinden; es ist das auch erklärlich, da sich derselbe, wie Nef[2] und neuerdings Knoevenagel und Hecker[3] durch umfangreiche Untersuchungen

---

1) Ann. d. Chemie 133. 6.

2) Ann. d. Chemie 298. 236.

3) B. 36. 2816.

festgestellt haben, bei andauerndem Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt.

Nef nennt als Zersetzungsprodukte des Benzhydrols resp. Benzhydroläthers ausser H_2O noch Benzophenon, Tetraphenyläthan und Diphenylmethan.

Ausser diesen Produkten konnten Knoevenagel und Hecker noch das Auftreten von Wasserstoff nachweisen.

Das Erhitzen des Glykols geschah in einem weiten, ca. 30 cm langen Reagensrohr. Letzteres befand sich während des Versuchs in nahezu wagerechter Lage, um ein Zurückfliessen des im oberen Teile des Rohres sich ansammelnden Wassers in die stark erhitzte, am Boden befindliche Flüssigkeit zu verhindern. Das Rohr war zur Hälfte mit Drahtnetz umwickelt und mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen. Ein Thermometer, eine Einleitungsröhre, die beide bis fast auf den Boden reichten, und eine Gasableitungsröhre, welche eben unterhalb des Korkes mündete, waren durch den Kork geführt.

Beim ersten Versuch handelte es sich darum die Menge des abgesonderten Wassers zu bestimmen, bei einem weiteren den Nachweis zu führen, dass HCOH als Zersetzungsprodukt gebildet worden war, und endlich bei einem dritten Versuch die Art der im Rohr zurückbleibenden Körper festzustellen.

Das Wasser wurde beim ersten Versuch durch einen heissen, trockenen Luftstrom nach Beendigung des dreistündigen Erhitzens der Substanz in ein angeschlossenes $CaCl_2$ Rohr übergeführt; es betrug die Menge desselben bei Verwendung von 1,35 g Glykol 0,109 g, also annähernd 1 ½ Mol. Anzunehmen ist, dass neben H_2O, wenn auch in geringer Menge, HCOH gleichzeitig mit zur Wägung gelangte.

Der Formaldehyd wurde beim zweiten Versuch während des Erhitzens mit Hilfe eines durch das Reagensrohr gesaugten Luftstromes in vorgelegtes H_2O geleitet und konnte hier am Geruch erkannt und durch ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung nachgewiesen werden.

Beim dritten Versuch wurde, wie auch bei den früher angestellten, am Ende des dreistündigen Erhitzens innerhalb des Rohres eine Temperatur von 310° C konstatiert. Wie bei den vorhergehenden Zersetzungsversuchen, so trat auch hier H_2O-absonderung und die Entwicklung von stechend riechendem HCOH auf. Als Rückstand hinterblieb bei allen Versuchen ein dickes, schwarzbraunes Öl; dasjenige des dritten Versuches wurde mit H_2O-dampf solange behandelt, bis die verdichteten Dämpfe wasserhell aus dem Kühler austraten. Es restierte im Zersetzungsrohr eine schwarze, teerartige, nahezu feste Masse.

Das milchige Destillat wurde mit Äther oft extrahiert, die ätherische Lösung mit entwässertem Na_2SO_4 getrocknet, und darauf der Äther verdunstet.

Dabei blieb von 2,15 g zersetzter Substanz 0,97 g eines gelben Öls zurück, aus dem mit Hydroxylaminchlorhydrat, NaOH und Alkohol in bekannter Weise ein Oxim erhalten wurde.

Das rohe, gelb gefärbte Oxim wurde, um es von flüchtigen Beimengungen zu befreien, in NaOH gelöst und ein Dampfstrom so lange durch diese Lösung geleitet, bis in dem verdichteten Dampf keine Öltröpfchen mehr zu erkennen waren. Das Oxim wurde darauf aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ansäuern mit Essigsäure als Öl, welches sehr bald kristallinisch erstarrte, ausgefällt. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, gab sich das Oxim durch seinen Schmelzpunkt (140°) als Benzophenonoxim zu erkennen.

Aus dem Destillat wurde mit Äther ein blassgelbes Öl extrahiert, welches nach Orangen roch, und durch Eis gekühlt und mit reinen Kristallen von Diphenylmethan geimpft, nadelförmige Kristalle, die schon bei Handwärme schmolzen, abschied.

Zweifellos handelte es sich hier um Diphenylmethan, das sich in geringer Menge bei der Zersetzung des Glykols gebildet hatte.

Über die Art der Zersetzung des Benzhydrols resp. dessen Äthers beim Erhitzen für sich geben die Arbeiten der oben genannten Forscher, auf die ich hier nochmals hinweisen möchte, sehr genauen Aufschluss.

Phenoxyditolyläthylen.

$$C_6H_5OCH : C < \begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}$$

200 cc absoluter Äther und 7,2 g Magnesiumspähne wurden in einen völlig trocknen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht, und eine Lösung von 51,3 g Parabromtonol in 100 cc trocknem Äther nebst etwas Jod hinzugefügt.

Der Kolben wurde darauf auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Reaktion eintrat, was etwa 1 1/2 Stunde dauerte. Da die Reaktion äusserst heftig einsetzte, wurde der Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt und erst, als die grösste Menge des Magnesiums aufgelöst war, wieder aufs siedende Wasserbad gebracht. Das Erhitzen wurde noch so lange fortgesetzt, bis alles Mg verschwunden war.

Wie bei der Einwirkung von C_6H_5Br auf Mg und Äther C_6H_5MgBr entsteht, so hatte sich in diesem Falle $= C_7H_7MgBr$ gebildet.

Auf 2 Mol. dieser Verbindung liess ich 1 Mol. (= 27 g) phenoxyessigsaures Äthyl, welches in 100 cc absolutem Äther gelöst war, einwirken, und zwar kühlte ich die zuletzt genannte, ätherische Lösung durch Eis und liess die ätherische Lösung des $C_6H_4CH_3MgBr$ allmählich unter Umschütteln des Reaktionsgemisches hinzufliessen.

Die weitere Behandlung des letzteren glich der bei der Darstellung des Diphenyläthylenglykols beschriebenen.

Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein hellbraunes Öl, welches nach dem Abkühlen in einer Kältemischung und nach häufigem Reiben mit dem Glasstabe nach ca. 12 Stunden grösstenteils kristallinisch erstarrt war. Das Rohprodukt wurde mit wenig Alkohol angerührt und darauf an der Saugpumpe von der Flüssigkeit befreit.

Die auf der Nutsche befindlichen Kristalle wurden dann mit Alkohol wiederholt gewaschen und endlich aus heissem Alkohol so oft umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 122° konstant blieb.

Ausbeute 64% der Theorie.

Farblose Nadeln, leicht in Äther, schwer in Alkohol, ziemlich leicht in Ligroin und nicht löslich in Wasser.

Ich beabsichtigte in der oben beschriebenen Weise die dem Phenoxymethyldiphenylcarbinol entsprechende Ditolylverbindung darzustellen. Wie aus den Elementaranalysen und dem chemischen Verhalten des gewonnenen Körpers hervorging, hatte ich indessen nicht ein Carbinol sondern das daraus durch Wasserabspaltung entstandene Äthylen erhalten.

Alle Bemühungen, durch Abänderung der Versuchsbedingungen wobei ich in erster Linie eine Erwärmung der Reagentien während des Reaktionsverlaufes zu vermeiden suchte — das Carbinol zu erhalten; waren erfolglos.

Der ungesättigte Charakter der Verbindung gab sich dadurch zu erkennen, dass mit Na_2CO_3 schwach alkalisch gemachte Kaliumpermanganatlösung durch geringe Mengen des pulverisierten Körpers missfarbig wurde.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde nach dem von Landsberger[1] angegebenen Verfahren ausgeführt, 0,4520 g des Körpers riefen in 17,72 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0,23° C hervor. Daraus wurde die Mol.-Grösse 296 berechnet. Die Theorie verlangt für das Äthylen 300, für das Glykol 318.

Analyse.

0,2215 g Substanz lieferten 0,7146 g CO_2 und 0,1294 g H_2O.

Berechnet: a) für das Äthylen, $C_{22}H_{20}O$	b) für das Carbinol $C_{22}H_{22}O_2$	Gefunden:
C 88,00 %	C 83,02 %	87,99 %
H 6,67 „	H 6,92 „	6,39 „

Verhalten des Phenyläthers des unsymmetrisch-substituierten Ditolyläthylens gegen alkoholische Kalilauge unter Druck.

7,5 g Phenoxyditolyläthylen und 2,8 g KOH, in 50 cc Alkohol von 96 % gelöst, wurden 12 Stunden lang im Autoklaven auf 205° erhitzt.

[1]) B. 31. 458.

Es zeigte sich, dass diese und ebenso eine Temperatur von 210°, welche beim folgenden Versuch innegehalten wurde, zur Abspaltung der Phenylgruppe nicht hinreichte. Der grösste Teil der Ditolylverbindung war in beiden Fällen intakt geblieben.

Es wurde daher die Temperatur auf 240° gesteigert und der Autoklav wiederum 12 Stunden dieser Temperatur ausgesetzt. Die Zersetzung war nunmehr eine nahezu vollständige; der Grad derselben liess sich durch Bestimmung der Menge des abgeschiedenen Phenols einerseits und der unveränderten Ditolylverbindung andererseits in zweifacher Weise ermitteln.

Der Autoklaveninhalt wurde auf dem Wasserbade zur Entfernung des Alkohols erhitzt, der Rückstand mit Wasser versetzt und an der Saugpumpe das unveränderte Phenoxyditolyläthylen abfiltriert. Das letztere wurde mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen, und das gesamte Filtrat durch Eindampfen vom Alkohol befreit, darauf die wässrig-ölige Flüssigkeit mit Äther häufig extrahiert. Die ätherische Lösung trocknete ich mit Natriumsulfat destillierte den Äther alsdann ab und unterwarf das restierende, gelbliche Öl wiederholt der fraktionierten Destillation im Vakuum. Dabei erhielt ich aus 6,8 g Rohöl 3,4 g einer farblosen, lichtbrechenden, schwach aromatisch riechenden, öligen Flüssigkeit, die bei 20 mm Druck und 186° destillierte; ferner 2,9 g einer ebenfalls farblosen, öligen Flüssigkeit ohne Geruch, welche bei demselben Druck und 209° siedete.

Durch Elementaranalyse wurde festgestellt, dass die bei 186° und 20 mm destillierende Flüssigkeit des bereits von Hepp[1] beschriebene aber auf anderem Wege dargestellte

[1]) B. 7. 1413.

Ditolyläthylen

$$CH_2 : C < \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}$$

war. Es zeigte die von mir in eben beschriebener Weise erhaltene Verbindung auch die gleichen chemischen Eigenschaften wie das Ditolyläthylen Hepps.

Wie Letzterer,[1] so konnte auch ich aus dem Äthylen durch Oxydation mit verdünnter, wässriger Chromsäure das Ditolylketon, welches bei 93° schmilzt, erhalten. Aus dem Ditolylketon stellte ich weiter das bei 163° schmelzende, schon von Goldschmidt[2] erhaltene Ditolylketoxim her.

Analyse des Ditolyläthylens.

0,1918 g Substanz lieferten 0,6484 g CO_2 und 0,1378 g H_2O

Berechnet: für $C_{16}H_{16}$	Gefunden:
C 92,31 %	C 92,19 %
H 7,69 ,,	H 7,98 ,,

Aethoxyditolyläthylen

$$C_2H_5OCH : C < \begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}$$

Die bei 209° und 20 mm übergehende Fraktion stellt das Äthoxyditolyläthylen dar. Dasselbe löst sich leicht in Äther und Alkohol und ist unlöslich in Wasser. Es diente zur Darstellung des Ditolylacetaldehyds. Ausbeute 46 %.

---

[1]) B. 7. 1413 u. 7. 1183.

[2]) B. 23. 2747.

Analyse.

0,2851 g Substanz lieferten 0,8945 g CO_2 und 0,2067 g H_2O

Berechnet: für $C_{18}H_{20}O$	Gefunden:
C 85,71 %	C 85,57 %
H 7,94 „	H 8,06 „

Ditolylacetaldehyd.

$(C_7H_7)_2 . CH . CHO$

Dieser Aldehyd liess sich durch 4 stündiges Kochen des Äthoxyditolyläthylens mit 20%iger H_2SO_4 am Rückflusskühler in sehr geringer Menge gewinnen. Er wurde vermittels der Bisulfitverbindung isoliert. Aus 3,3 g Äthylen erhielt ich 0,6 g Bisulfitverbindung.

Zu einem überraschenden Resultat führte ein Versuch, bei welchem ich die 20%ige H_2SO_4 durch 20%ige HCl ersetzte. Ich erhielt nach 4 stündigem Kochen aus 4,0 g Äthoxyverbindung 3,4 g Bisulfitverbindung.

Aus der letzteren wurde der Aldehyd mittels Na_2CO_3-lösung abgeschieden und der wässrigen Flüssigkeit durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther entzogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit wasserfreiem Na_2SO_4 wurde der Äther abdestilliert, und der Aldehyd im Vakuum fraktioniert. Er siedet bei 26 mm Druck und 213° C, ist farblos und besitzt einen schwach aromatischen Geruch. Die Aldehydnatur liess sich daran

erkennen, dass Fehling'sche und ammoniakalische $AgNO_3$-lösung leicht durch geringe Mengen des Öls reduziert wurden. Ich charakterisierte die Verbindung durch Darstellung des Oxims und Semicarbazons derselben. Ausbeute 49 %.

Analyse.

0,2458 g Substanz lieferten 0,7698 g CO_2 und 0,1586 g H_2O.

Berechnet: für $C_{16}H_{16}O$	Gefunden:
C 85,71 %	C 85,42 %
H 7,14 „	H 7,17 „

Oxim des Ditolylacetaldehyds.

$$\begin{array}{l} \quad C_6H_4CH_3 \\ \ / \\ CH \, . \, CH : NOH \\ \ \backslash \\ \quad C_6H_4CH_3 \end{array}$$

Eine alkoholische Lösung des Ditolylacetaldehyds wurde mit etwas mehr als der molekularen Menge salzsaurem Hydroxylamin, welches in Wasser gelöst und mit Na_2CO_3 genau neutralisiert war, versetzt. Nach dreistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte ich die Lösung mit viel Wasser; dabei schied sich ein farbloses Öl, welches nach 12 stündigem Stehen kristallinisch erstarrt war, ab.

Die Kristalle wurden abfiltriert und durch häufiges Umkristallisieren aus verdünntem, heissem Alkohol gereinigt.

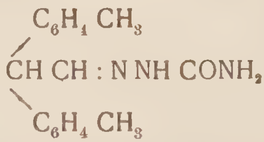
Das Oxim kristallisiert in feinen, farblosen Nadeln, die in Äther, Alkohol, Benzol leicht, in Ligroin und verdünntem Alkohol schwer, unlöslich in Wasser sind. Es schmilzt bei 126,5° C.

Analyse.

0,1191 g Substanz lieferten bei 764 mm und 22° C 6,30 cc Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{17}NO$:	
N 5,86 %	N 6,02 %

Semicarbazon des Ditolylacetaldehyds.



Zu einer Lösung des Ditolylacetaldehyds in absolutem Alkohol wurde überschüssiges, in wenig H_2O gelöstes Semicarbazidchlorhydrat hinzugefügt und mit Natriumacetat versetzt. Die klare Flüssigkeit wurde darauf auf dem Wasserbade eine halbe Stunde gelinde erwärmt, darauf in viel Wasser gegossen. Es schied sich ein blassgelbes Öl ab, welches bald kristallinisch wurde. Die Kristalle wurden wiederholt, um sie von der grössten Menge des anhaftenden Harzes zu befreien, mit einer Mischung aus viel Ligroin und wenig Äther gewaschen und darauf in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht. Nach dem Abfiltrieren der Tierkohle wurde die alkoholische Lösung eingedampft, und die heisse Flüssigkeit mit wenig Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach dem Erkalten hatte sich das Semicarbazon in farblosen, nadelförmigen Kristallen abgeschieden. Schmelzpunkt 185 °C.

Das Semicarbazon ist leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, sehr schwer in Gasolin und Ligroin, nicht löslich in Wasser.

Analyse.

0,1192 g Substanz lieferten bei 759 mm und 23° C 16 cc Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{19}N_3O$:	
N 14,90 %	N 15,11 %.

Phenoxymethylditolylcarbinol.

$$C_6H_5O\,.\,CH_2C(C_7H_7)_2\,.\,OH$$

Die Darstellung dieser Verbindung war nicht gelungen, als ich Mg-para-Br-$C_6H_4CH_3$ auf phenoxyessigsaures Äthyl in ätherischer Lösung einwirken liess. Es zeigte sich, dass man dieses Carbinol darstellen kann, wenn man an Stelle von Mg-para-bromtoluol Mg-ortho-Bromtoluol verwendet. Zersetzt man das Reaktionsprodukt in wiederholt beschriebener Weise, so erhält man in Äther gelöst die Verbindung.

Sie löst sich ziemlich leicht in Ligroin, Benzol, Äther, schwer in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, woraus sie umkristallisiert wurde. Farblose Nadeln mit dem Schmelzpunkt 130 C.

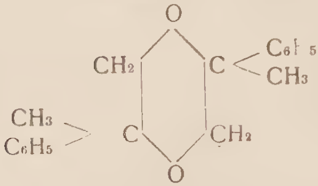
Ausbeute nur 5,4 %.

Analyse.

0,1752 g Substanz lieferten 0,5338 g CO_2 und 0,1138 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{22}H_{22}O_2$:	
C 83,02 %	C 83,10 %
H 6,92 %	H 7,22 %.

Das intermolekulare Anhydrid des unsymm. Methylphenyläthylenglykols.



Ähnlich, wie ich zum Diphenyläthylenglykol durch Einwirken ätherischer Lösungen von C_6H_5 Mg. Br. und C_6H_5 CO CH_2 OH aufeinander gelangt war, suchte ich das Methylphenyläthylenglykol durch Zusammenbringen von CH_3 Mg J, Äther und C_6H_5CO. CH_2OH zu erhalten. Ich gewann dabei eine geringe Menge eines gelblichen Öls und in grosser Menge beim Extrahieren des mit H_2O und Essigsäure gespaltenen Reaktionsproduktes, im Äther neben dem Öl gelöst, Benzoylcarbinol zurück.

Eine grössere Ausbeute an Öl liess sich auch dann nicht erreichen, wenn ich, anstatt die Lösung des Benzoylcarbinols in die Lösung des CH_3 Mg J zu tropfen, umgekehrt verfuhr. Auch längeres Erhitzen der vereinigten Lösungen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, in der Absicht die Reaktion dadurch zu vervollständigen, hatte auf die Ausbeute keinen Einfluss, selbst wenn der Siedepunkt durch Zusatz von wasserfreiem Benzol zum Äther erhöht wurde. Dagegen vergrösserte sich die Ausbeute sehr, wenn ich entweder auf das trockene, fein zerriebene Benzoylcarbinol die ätherische Lösung des Mg CH_3 J unter Umschwenken allmählich daraufgoss oder auch das Carbinol allmählich in die Lösung brachte.

Vom unveränderten Benzoylcarbinol wurde das Öl durch Schütteln mit konz. Bisulfitlösung befreit. Die dabei entstandene

Bisulfitverbindung wurde nach Ablauf von 12 Stunden an der Saugpumpe abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Dem Filtrat entzog ich mit Äther das Öl, trocknete die ätherische Lösung (Na_2SO_4) und dampfte darauf den Äther auf dem Wasserbade ab. Das restierende Öl wurde im Vakuum fraktioniert, wobei die Hauptmenge bei 194° und 15 mm Druck resp. 184° und 6 mm Druck destillierte.

Die strohgelbe, ölige Flüssigkeit[1] war geruchlos und in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser löslich.

Wider Erwarten hatte ich in der vorliegenden Verbindung nicht das Glykol, wie sich aus einer Verbrennung des Körpers ergab, erhalten, es hatte sich vielmehr durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. Glykol ein anderes Produkt gebildet.

Die bei der Verbrennung gefundenen und die berechneten Werte mögen der Erläuterung wegen schon hier angeführt werden.

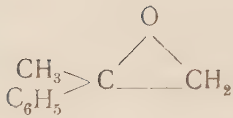
Analysen.

0,2936 g Substanz lieferten 0,8674 g CO_2 und 0,2001 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
Für das Glykol	C 71,06 %	C 80,58 %
$C_9H_{12}O_2$	H 7,90 %	H 7,58 %
Für dasselbe minus 1 Mol. H_2O,	C 80,60 %	C 80,58 %
$C_9H_{10}O$	H 7,46 %	H 7,58 %

Es lag nun die Möglichkeit vor, dass sich ein ungesättigtes, primäres, dem Zimmtalkohol isomeres Carbinol, $CH_2 : C(C_6H_5)CH_2OH$, ein Äthylenoxyd,

[1]) Die gelbe Farbe scheint eine charakteristische Eigenschaft dieser Anhydride zu sein; jedenfalls gelang es durch fünfmaliges Destillieren nicht ein wasserhelles Destillat zu erhalten. Um so auffallender ist diese Eigentümlichkeit der Körper, als eine doppelte Bindung im Molekül, welche die Existens einer chromophoren Gruppe erklären konnte, nicht besteht.



oder durch Polymerisation ein hochmolekularer Körper gebildet hatte.

Die Reaktionen auf alkoholische Hydroxylgruppen verliefen negativ. Weder konnte ich mit Phenylisocyanat ein Urethan noch durch Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung erhalten. Sehr verdünnte, mit $Na_2 CO_3$ schwach alkalisch gemachte Permanganatlösung, welche von den meisten ungesättigten Verbindungen verändert wird,[1] blieb auch nach längerem Schütteln mit dem Öl nahezu intakt. Ein ungesättigter Alkohol lag also nicht vor.

Das Äthylenoxyd, um dessen Bildung es sich im vorliegenden Falle auch handeln konnte, ist vor kurzem von Klages[2] beschrieben und hat ganz andere chemische und physikalische Eigenschaften als der von mir erhaltene Körper.

Homologe der von Klages dargestellte Oxyde beschrieb später noch Tiffeneau.[3]

Es wurde daher, um festzustellen, ob sich mehrere Moleküle des Glykols unter Wasseraustritt zu einem grösseren zusammengeschlossen hatten, eine Molekularbestimmung mit dem Landsberger'schen Apparat[4] vorgenommen:

0,4962 g Substanz, in 11,304 g Benzol gelöst, riefen eine Siedepunktserhöhung von 0,2 ° C hervor.

---

[1]) Ann. d. Chemie 245. 146.

[2]) B. 38. 1969. u. Centr. Bl. 05. II. 130. — Gegen die Annahme, dass ein solches Oxyd entstanden sei, sprach auch der hohe Siedepunkt der vorliegenden Verbindung.

[3]) Centr. Bl. 05. II. 235.

[4]) B. 31. 458.

Daraus wurde das Molekulargewicht 257 berechnet. Da nun das einfache intramolekulare Anhydrid des Glykols die Molekulargrösse 134 hat, so konnte es sich im vorliegenden Falle nur um eine bimolekulare, durch intermolekulare H_2O-abspaltung entstandene Form, deren Mol.-Gew. 268 beträgt, handeln.

Es hatte sich also durch Abspaltung von 2 Mol. H_2O aus 2 Mol. Glykol ein Anhydrid von der oben bereits schematisierten Konstitution gebildet.

Da die Absicht bestand über die Glykole hinweg zu substituierten Acetaldehyden zu gelangen, das Glykol sich aber in beschriebener Art verändert hatte, so bot sich mir die Aufgabe die entstandene, heterocyclische Verbindung aufzuspalten um auf diesem Wege zu dem betreffenden Aldehyd zu gelangen.

Die Bemühungen den Körper hydrolytisch zu spalten waren anfangs vergeblich; nach zahlreichen Versuchen gelang es jedoch eine Methode, die ausgezeichnete Ergebnisse lieferte, aufzufinden.

Es ergab sich aus weiteren Untersuchungen ferner, dass auf diesem Wege auch aus dem Äthoxyditolyläthylen, dem Äthoxydiphenylcarbinol und einem Gemisch des letzteren mit Diphenyläthylenglykol die entsprechenden Aldehyde in sehr guter Ausbeute zu gewinnen waren. Die letztere betrug in keinem Falle unter 70 % und im günstigsten 83,5 %.

Die Spaltung des Körpers war zuerst durch längeres Kochen mit starker Salzsäure, mit 20, 50 und 75 %iger H_2SO_4 zu erreichen, versucht worden. Jedoch ohne Erfolg; es hatte sich kein Aldehyd gebildet. Sie gelang in geringem Masse, als ich das Anhydrid mit starker Salzsäure im Einschlussrohr 12 Stunden lang auf 100° erhitzte.

Dabei ging das gelbe Öl in eine braune, zähe, harzige Masse über, welche geringe Mengen von Aldehyd enthielt.

Die harzige Masse entsteht, wie die weiteren Versuche lehrten, durch Polymerisation des unter dem Einflusse der Salzsäure entstandenen Aldehyds infolge eines zu grossen Überschusses an letzterer.

Aus dem Rohprodukt wurde der Aldehyd in allen Fällen mit Hilfe der Bisulfitverbindung isoliert und aus letzterer in üblicher Weise rein gewonnen.

Bei den weiteren Versuchen kürzte ich zunächst die Dauer des Erhitzens mehr und mehr ab und erzielte dadurch schon etwas bessere Ausbeuten. Stets wurde aber nebenher eine grosse Menge Harz gebildet. Das Entstehen des letzteren suchte ich durch Verwendung immer schwächerer Salzsäure zu verhindern. Das gelang auch, jedoch war die Ausbeute an Aldehyd eine unbefriedigende. Erst als ich die Temperatur zu steigern begann und gleichzeitig die äusserst schwache HCl einwirken liess, erzielte ich sehr gute Resultate.

Ich verfuhr folgendermassen:

Etwa 10 g des Anhydrids (oder auch eines Glykols) wurden mit 25 cc H_2O und 6 Tropfen konzentrierter Salzsäure im Einschlussrohr 3 Stunden lang auf 180° erhitzt.

Im erkalteten Rohr ist kein Druck vorhanden; das darin befindliche Öl besteht in der Regel zu etwa $^3/_4$ aus Aldehyd, der Rest aus Harz und unverändert gebliebenem Ausgangsmaterial.

Das Verfahren musste etwas modifiziert werden, wenn ich so aus Äthoxyverbindungen Aldehyde gewinnen wollte. Es stellte sich bei den Versuchen heraus, dass die geringe Menge HCCl zur Spaltung nicht hinreichte und zwar deshalb nicht, weil sich aus entstehendem Alkohol mit der Salzsäure unter dem Einfluss des Druckes und der hohen Temperatur Chloräthyl

bildete. Letzteres entströmte dem Einschlussrohr, wenn es nach dem Erkalten geöffnet wurde und war an dem Geruch leicht erkennbar.

Bei diesen Versuchen war infolge der Bildung von C_2H_5Cl im erkalteten Rohr Druck vorhanden.

Um Äthoxyverbindungen auf diese Art in Aldehyde zu verwandeln, musste ich auf 1 Mol. derselben 1 Mol. mit Wasser sehr stark verdünnter Salzsäure verwenden.

Methylphenylacetaldehyd.

(Hydratropaaldehyd)

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \ / \\ CH - COH \\ \ \backslash \\ \quad C_6H_5 \end{array}$$

Derselbe wurde aus dem Anhydrid des Methylphenyläthylenglykols und aus dem Glykol selbst nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt.

Derselbe Aldehyd ist inzwischen von Claisen[1] auf anderem Wege gewonnen und beschrieben worden. Er riecht angenehm nach Hyazinten und siedet bei 203° C.

Das aus dem Aldehyd hergestellte Semicarbazon schmilzt, wie auch Claisen angibt, bei 153° C.

---

[1]) Ber. 38. 693 und Klages, Ber. 38. 1969.

Methylphenyläthylenglykol.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C \cdot OH - CH_2OH \\ C_6H_5 \end{array}$$

Da die Möglichkeit vorlag, dass bei den obigen Versuchen das erwartete Glykol, als zu leicht in H_2O löslich, der Isolierung entgangen sein könnte, so wurden die Versuche mit besonderer Rücksicht darauf wiederholt und erwiesen sich in der Tat als von Erfolg begleitet.

25 g Methyljodid wurden mit 4,25 g Mg und 150 cc wasserfreiem Äther in üblicher Weise in $Mg\,CH_3J$ übergeführt, und die ätherische Lösung langsam zu 11 g fein zerriebenem Benzoylcarbinol, welches sich in einem während der Reaktion häufig geschüttelten Kolben befand, hinzugefügt. Jeder einfallende Tropfen reagierte heftig, dabei war es trotz sorgfältigen Umschwankens nicht zu vermeiden, dass sich der Kolbeninhalt allmählich zusammenballte. Der Kolben wurde nicht gekühlt und die Ätherdämpfe nicht verdichtet und in den Kolben zurückgeleitet.

Nach zwölfstündigem Stehen zersetzte ich die Mg-verbindung durch Eiswasser und fügte Essigsäure, bis sich der Niederschlag vollkommen gelöst hatte, hinzu.

Die wässrige Lösung wurde wiederholt ausgeäthert, der Äther abdestilliert, und das rückständige Öl mit konzentrierter Bisulfitlösung geschüttelt.

Nach Verlauf von 12 Stunden wurde die Bisulfitverbindung des unverändert gebliebenen Benzoylcarbinols an der Saugpumpe abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Das wässrige Filtrat wurde mit Äther oft extrahiert, der Äther verdunstet, und der Rückstand mit destilliertem Wasser geschüttelt.

Dabei löste sich das Glykol und konnte so von dem in H_2O nicht löslichen, gleichzeitig entstandenen Anhydrid mittels Scheidetrichter getrennt werden.

Die wässrige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Flüssigkeit getrocknet, und der Äther darauf durch Absaugen im Exsikkator entfernt. Es hinterblieben schwach gelb gefärbte Kristalle, die auf Conteller gebracht und mit Ligroin, worin sie schwer löslich waren, oft übergossen wurden.

Das so erhaltene Glykol wurde aus Ligroin und Äther durch langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels in farblosen, nadelförmigen Kristallen rein erhalten. Schmelzpunkt 44,5 ^{0} C.

Es ist isomer mit dem in zwei Modifikationen — α und β — existierenden Phenylmethylglykol[1].

Das Glykol ist im Vakuum bei 25 mm Druck und 158—160 ^{0} C unzersetzt destillierbar. In Wasser, Alkohol und Äther ist es leicht löslich, schwer in Ligroin.

Durch Erhitzen auf dem Wasserbade in wässriger oder essigsaurer Lösung wird es nicht verändert, dagegen zersetzt es sich in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung, wobei Aldehyd und intermolekulares Anhydrid sich bilden.

Aus 1,52 g Glykol, welches ich mit 20 %iger H_2SO_4 2 Stunden am Rückflusskühler kochte, erhielt ich 1,8 g der Bisulfitverbindung des Hydratopaaldehyds — einem Gramm Glykol entsprechend, — daneben entstand ein in H_2O nicht lösliches, gelbes Öl, welches durch dreistündiges Erhitzen mit sehr verdünnter Salzsäure im Einschlussrohr auf 180 ^{0} fast vollkommen in Aldehyd überzuführen, und demnach als intermolekulares Anhydrid des Glykols anzusprechen war.

---

[1]) B. 17. 709.

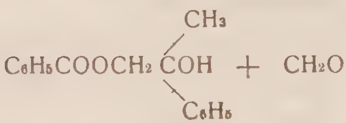
Ausbeute an Glykol: 7,5 %
an Anhydrid: 24,6 %

Analyse des Glykols.

0,2758 g Substanz lieferten 0,7208 g CO_2 und 0,1958 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_2$:	Gefunden:
C 71,06 %	C 71,28 %
H 7,90 %	H 7,89 %

Benzoat des Methylphenyläthylenglykols.



Zwei Gramm des Glykols wurden in wenig Wasser gelöst, mit 100 g 20 %iger Natronlauge und nach und nach mit 12 g Benzoylchlorid versetzt.[1] Das Gemisch wurde 20 Min. lang beständig geschüttelt und dabei durch Eiswasser gekühlt, sodass die Temperatur nicht über 40° C stieg.

An der Oberfläche der Flüssigkeit schied sich ein farbloses Öl ab, welches sehr bald fest wurde. Das Produkt wurde abfiltriert, mit warmem Wasser ausgewaschen und darauf aus einer Mischung von Äther und Ligroin durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels in Form kleiner, farbloser zu Häufchen vereinigter Nadeln, die auf Tonteller zur Entfernung anhaftender Mutterlauge mit einer Mischung von Ligroin und Äther über-

[1]) B. 24. R. 971.

gossen wurden, erhalten. Der Schmelzpunkt war nicht bestimmbar, weil das Benzoat wasserhaltig ist (1 Mol. H_2O).

Im Exsikkator zerfliesst es, indem es das Kristallwasser abgibt. Wasserfrei ist es ein farbloses Öl, welches an der Luft langsam durch Wasseranziehung in die feste, H_2O-haltige Verbindung übergeht.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Analysen.

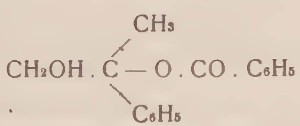
0,2554 g Substanz lieferten 0,6654 g CO_2 und 0,1526 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4$:	Gefunden:
C 70,07 %	C 70,10 %
H 6,57 ,,	H 6,64 ,,

Wasserbestimmung bei 105° C 0,2493 g Substanz hinterliessen 0,2331 g Rückstand.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4$:	Gefunden:
H_2O 6,57 %	H_2O 6,50 %

Die obige Formel ist mit Vorbehalt gegeben, sie könnte auch diese



sein.

Versuch das Urethan des Methylphenyl-glykols darzustellen.

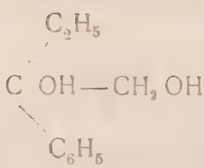
Ein Versuch, durch Einwirkung zweier Moleküle Phenylisocyanat auf ein Mol. Glykol ein Urethan zu erhalten, führte zu keinem Resultat.

Die farblose Lösung des Glykols im $C_6H_5 . NCO$ war nach 10 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur unverändert und schied nach 8 stündigem Erhitzen im Einschlussrohr auf 100° C feine Kristalle aus welche nach wiederholtem Umkristallisieren aus heissem Alkohol bei 235° schmolzen.

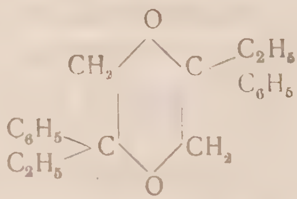
Dem Rohr entströmte beim Öffnen CO_2.

Demnach hatte das Phenylisocyanat dem Glykol Wasser entzogen und sich unter Abspaltung von CO_2 in Diphenylharnstoff umgesetzt.

Aethylphenyläthylenglykol
und dessen intermolekulares Anhydrid.



und



Das Äthylphenyläthylenglykol und dessen Anhydrid entstehen in analoger Weise wie die entsprechenden Methylverbindungen.

Aus einer Reihe von Versuchen ergab sich, dass die Ausbeute eine verhältnismässig grössere wurde, wenn ich während der Reaktion nicht kühlte.

Bei den Versuchen suspendierte ich das fein zerriebene Benzoylcarbinol (1 Mol.) in sehr wenig Äther und fügte dieser Mischung allmählich eine Lösung von C_2H_5MgBr (2 Mol.) in abs. Äther hinzu. Die Reaktion war heftig und ging unter Aufschäumen und starker Wärmeentwicklung vor sich.

Das Zusammenballen der sich während der Reaktion ausscheidenden Mg-verbindung war selbst dann nicht völlig zu vermeiden, wenn ich letztere durch eine Turbine beim Entstehen fein zu verteilen suchte; suspendierte ich das Benzoylcarbinol in einer Mischung aus absolutem Äther und wasserfreiem Benzol, so ballte sich der Niederschlag nicht so rasch zusammen, erst gegen Ende der Reaktion trat das ein. Das verwendete Benzol hatte auf die Ausbeute an Glykol und Anhydrid keinen Einfluss.

Wie sich bei der Darstellung des Methylphenylglykols stets Anhydrid bildete, so war das Entstehen eines entsprechenden Anhydrids bei der Darstellung dieser analogen Verbindung unvermeidbar.

Die Ausbeute an Anhydrid wuchs, wenn ich das fein zerriebene Carbinol in kleinen Portionen unter beständigem Schütteln zu der ätherischen Lösung des $Mg\,C_2H_5\,Br$ hinzufügte, was verständlich ist, da das dann im Überschuss vorhandene $C_2H_5\,Mg\,Br$ wasserabspaltend wirkt.

Die Isolierung des Glykols und seines Anhydrides aus dem Reaktionsgemisch, sowie deren Trennung und Reinigung geschah in derselben Weise, wie es bei der Darstellung der entsprechenden Methylverbindungen beschrieben worden ist.

Das Glykol destilliert bei 158—161° C und 20 mm Druck; es bildet farblose Nadeln, die bei 56° C unzersetzt schmelzen und in Alkohol, Äther und Wasser leicht, in [illegible] schwer löslich sind.

Für sich oder mit Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt, verändert es sich nicht, dagegen bildet sich α-Phenylbutyraldehyd und Anhydrid daraus, wenn man es mit verdünnter HCl oder H_2SO_4 auf dem Wasserbade erhitzt; die anfangs klare Lösung

trübt sich dabei milchig. Es verhält sich also dieses Glykol genau ebenso, wie das entsprechende Methylglykol.

Das intermolekulare Anhydrid bildet ein strohgelbes, dickes, geruchloses Öl, welches bei 221—223° C und 20 mm Druck siedet. Es ist mit Wasserdampf, wenn auch schwer, flüchtig und löst sich leicht in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser.

Die Ausbeute betrug, wenn ich das Benzoylcarbinol in die Lösung von MgC_2H_5Br brachte.

An Glykol 9,4 %, an Anhydrid 41,2 %, verfuhr ich umgekehrt, so erhielt ich:

An Glykol 15,4 %, an Anhydrid 29,8 %.

Analyse des Glykols.

0,2210 g Substanz lieferten 0,5840 g CO_2 und 0,1642 g H_2O.

Berechnet: für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden:
C 72,29 %	C 72,06 %
H 8,43 „	H 8,25 „

Analyse des Anhydrides.

0,2255 g Substanz lieferten 0,6681 g CO_2 und 0,1620 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2$:	Gefunden:
C 81,08 %	C 80,79 %
H 8,11 „	H 7,97 „

Molekulargewichtsbestimmung des Anhydrides.

0,817 g Substanz riefen in 12,53 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0,6° C hervor; daraus wurde die Mol.-Grösse 290 berechnet. Die Theorie verlangt 296.

α-Phenylbutyraldehyd.

$$\begin{array}{l} \quad C_2H_5 \\ \;\;/ \\ CH - COH \\ \;\;\backslash \\ \quad C_6H_5 \end{array}$$

Derselbe wurde ebenso wie der Hydratropaaldehyd gewonnen. Er ist farblos, dünnflüssig, leichtbrechend, riecht stark aromatisch und siedet bei 104—106 ° C und 15 mm Druck, resp. bei 211 ° und gewöhnlichem Druck.

Zu seiner Charakterisierung wurde das Semicarbazon dargestellt, von der Reindarstellung des Oxims dagegen abgesehen, weil es flüssig und daher zum Nachweis geringer Mengen des Aldehyds ungeeignet ist.

Analyse.

0,2112 g Substanz lieferten 0,6246 g CO_2 und 0,1561 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O$:	Gefunden:
C 81,08 %	C 80,66 %
H 8,21 „	H 8,16 „

Semicarbazon des α-Phenylbutyraldehyds.

$$\begin{array}{l} \quad C_2H_5 \\ \;\;/ \\ CH . CH : NNHCONH_2. \\ \;\;\backslash \\ \quad C_6H_5 \end{array}$$

In sehr bequemer Weise liess sich dasselbe aus der Bisulfitverbindung des Aldehyds folgendermassen gewinnen:

Eine konzentrierte, wässrige Lösung derselben wurde mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von überschüssigem Semicarbazidchlorhydrat, welche eine entsprechende Menge Natriumacetat enthielt, versetzt, und konz. Natriumcarbonatlösung in reichlicher Menge hinzugefügt. Die Flüssigkeit blieb anfangs klar, in kurzer Zeit schieden sich jedoch feine, weisse Nadeln des Semicarbazons aus, deren Menge ein Gestehen der Flüssigkeit zur Folge hatte.

Das Semicarbazon wurde an der Saugpumpe abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus sehr verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Äther und Benzol. In H_2O ist es ebenfalls schwer löslich und unlöslich in Gasolin.

Schmelzpunkt 155 ° C.

Analyse.

0,1017 g Substanz lieferten bei 759 mm und 20 ° C 18,3 cc Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
N 20,49 %	N 20,61 %

Benzoat des Aethylphenyläthylenglykols.

Diese Verbindung entsteht in analoger Weise, wie das Monobenzoat des Methylphenylglykols.

Das Rohprodukt wurde wiederholt, bis der Schmelzpunkt bei 119 ° C konstant blieb, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Es bildet farblose, lange Nadeln, die in kaltem Alkohol und Wasser schwer, leichter in heissem Alkohol und sehr leicht in Äther löslich sind.

Im Gegensatz zu der entsprechenden Methylverbindung kristallisiert dieser Körper nicht mit Kristallwasser und zerfliesst im Exsikkator nicht. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht nicht der eines Mono- oder Dibenzoates, wie sich aus mehreren Elementaranalysen des Körpers, welche unter sich gut übereinstimmten, ergab.

Wegen der geringen Wichtigkeit der Verbindung wurde auf eine Konstitutionsermittelung derselben verzichtet.

Analysen.

1) 0,1924 g Substanz lieferten 0,5271 g CO_2 und 0,0900 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden:	
C		C	74,72 %
H		H	5,20 %

2) 0,1617 g Substanz lieferten 0,4442 g CO_2 und 0,0773 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden:	
C		C	74,92 %
H		H	5,31 %

Eine einfache Formel liess sich aus diesen Daten nicht berechnen.

Versuch
das intermolekulare Anhydrid des unsym. Diphenyläthylenglykols darzustellen.

Bei der Darstellung des Diphenylglykols war ein öliges Nebenprodukt, welches das intermolekurlare Anhydrid hätte sein können, nicht entstanden.

Ich nahm an, dass sich durch Änderung der Versuchsbedingungen ein Anhydrid auch hier bilden würde und löste daher bei den folgenden Versuchen das Benzoylcarbinol nicht in Äther auf, sondern fügte 20 g feingeriebenes Karbinol allmählich einer Lösung von 70 g C_6H_5Br und 10,75 g Mg in 300 cc absolutem Äther hinzu. Die Reaktion war heftig. Gegen Ende derselben entstand ein weisser, sich zusammenballender Niederschlag, der in gewöhnlicher Weise aufgelöst wurde. Die Flüssigkeit wurde mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb ein Kristallbrei, welcher mit konzentrierter Bisulfitlösung und sehr wenig Äther geschüttelt wurde. Nach Ablauf von 12 Stunden wurde die gebildete Bisulfitverbindung abfiltriert und mit viel heissem Äther extrahiert. Es restierte beim Abdampfen des Äthers eine ölig-kristallinische Masse, der durch hinzufügen von K_2CO_3 das anhaftende H_2O und die Essigsäure entzogen wurden.

Ich durchschüttelte darauf die Masse mit erwärmtem Gasolin, filtrierte die Flüssigkeit nach dem Erkalten ab und extrahierte den Rückstand noch wiederholt mit Gasolin. Die Gasolinlösungen dampfte ich ein und fraktionierte den Rückstand. Es ging bis 145 ° C ein in der Vorlage sofort erstarrender Körper über, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus wenig verdünntem Alkohol bei 71 ° C schmolz. Er bestand aus Diphenyl, von dem 6,7 g gewonnen wurden.

Der in Gasolin nicht lösliche Teil wurde mit Wasser versetzt, um K_2CO_3 und Kaliumacetat in Lösung zu bringen, und die darin nicht löslichen Kristalle an der Saugpumpe abfiltriert und mit warmen H_2O oft ausgewaschen. Es wurden so 4,2 g durch Umkristallisieren gereinigtes Diphenylglykol mit dem Schmelzpunkt 122 ° gewonnen. (13,3 % der Theorie).

Die wässrige Lösung wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung getrocknet und der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb, zusammen mit dem bei 145° C nicht flüchtigen Anteil des Gasolinextraktes der fraktionierten Destillation unterworfen. Ich erhielt bei 14 mm Druck zwei blassgelbe Destillate, von denen das eine bei 87—127° C, das andere bei 127—175° C überging. Im Fraktionierkölbchen hinterblieb ein geringer, harziger Rückstand. Das bei 127—175° C übergehende Öl erstarrte bald in der Vorlage und bestand aus Benzoylcarbinol.

Der Schmelzpunkt des aus verdünntem Alkohol kristallisierten Karbinols lag bei 85° C.

Um das erste Destillat vom Benzoylcarbinol zu befreien, schüttelte ich dasselbe mit konzentrierter Bisulfitlösung, filtrierte nach längerem Stehen die Bisulfitverbindung ab und wusch dieselbe mit Äther aus. Die getrocknete, ätherische Lösung hinterliess beim Abdampfen des Äthers ein Öl, welches bei 14 mm Druck und 85—87° C farblos destillierte.

Das Destillat erstarrte beim Abkühlen kristallinisch und zeigte den für Phenol charakteristischen Geruch. Eine wässrige Lösung desselben wurde durch $FeCl_3$-lösung violett gefärbt; auf Zusatz von Bromwasser entstand eine weisse Fällung. Mit NaOH und C_6H_5COCl lieferte das Destillat ein in farblosen Nadeln kristallisierendes Benzoat, welches, durch Umkristallisieren gereinigt, bei 68,5° C schmolz.

Das Destillat bestand demnach aus Phenol, von dem 2,4 g rein erhalten wurden. Die Entstehung des Phenols ist auf eine durch den Luftsauerstoff entstandene Oxydation des C_6H_5MgBr zu C_6H_5OMgBr zurückzuführen.

Anhydrid hatte sich also in diesem Falle nicht gebildet; auch bei Wiederholungen des Versuches konnte ein solches nicht isoliert werden.

17 g des bei diesen Versuchen gewonnenen Diphenylglykols führte ich durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Einschlussrohr in Diphenylacetaldehyd über und gewann davon 12,95 g = 83,5 % der Theorie.

Abweichend von den Beobachtungen Buttenbergs[1] konnte ich feststellen, dass der Aldehyd nicht schwach gelb gefärbt, sondern wasserhell ist. Er siedet auch etwas höher als B. angibt. Der von B. hergestellte, jedenfalls nicht völlig reine Aldehyd destillierte unter 28 mm Druck bei 168—172° während der von mir hergestellte bei 15 mm Druck und 172—174° C überging.

Konstitutionsermittelung des Kondensationsproduktes aus Diphenylacetaldehyd und β-Naphtol.

Aldehyde vereinigen sich mit β-Naphtol, wie Claisen[2] gefunden hat, im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5CO + 2C_{10}H_7OH = 2H_2O + C_6H_5CH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \\ C_{10}H_6\end{matrix}>O$$

Einen analog konstituierten Körper glaubte Buttenberg[3] erhalten zu können, wenn er an Stelle des Benzaldehyds Diphenylacetaldehyd verwendete.

---

1) Ann. d. Chemie 279. 330.

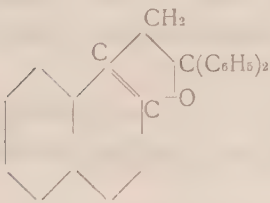
2) Ann. d. Chemie 237. 264.

3) Ann. d. Chemie 279. 333.

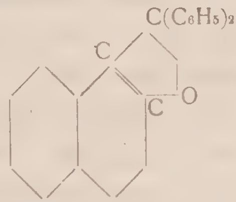
Diese Annahme erwies sich als irrig. Wohl bildete sich eine kristallinische Verbindung durch Kondensation aus dem in HCl-Eisessig gelösten β-Naphtol beim hinzufügen von Diphenylacetaldehyd, jedoch ergab sich aus einer Molekulargewichtsbestimmung des erhaltenen Körpers und aus verschiedenen Elementaranalysen desselben, dass nicht die vermutete, sondern eine andere Verbindung entstanden war.

Die neue Substanz war unlöslich in Natronlauge und gab mit Acetylchlorid gekocht kein Acetylderivat; eine Hydroxylgruppe befand sich in der Verbindung also nicht.

Im vorliegenden Falle war ein Mol. $C_{10}H_7OH$ mit einem Mol. $CH(C_6H_5)_2COH$ zusammengetreten; dabei konnten nun zwei verschieden konstituierte, isomere Substanzen, die folgenden Formeln entsprechen, entstanden sein:

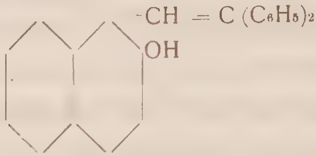


und



Diese Körper sind Derivate des Dihydrofufurans, daher bezeichnete Buttenberg den von ihm hergestellten als β-Naphto-Dihydrodiphenylfurfuran, wobei er es dahingestellt sein liess, welche von beiden Formeln für die Verbindung Gültigkeit hat.

β-Oxynaphtyl-ω-Diphenyläthylen.



Ich habe zur Entscheidung dieser Frage unter Verwendung des bei früheren Versuchen gewonnenen Diphenylacetaldehyds 2,7 g der Buttenberg'schen Verbindung hergestellt und diese Menge mit 3,5 g KOH und 100 cc Alkohol 12 Stunden lang im Autoklaven auf 235° C erhitzt.

Das blassgelbe Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert; dabei trübte sich die Flüssigkeit milchig, und es schied sich eine zusammenhängende, halbfeste, blassgelbe Masse aus.

Die Flüssigkeit wurde nun mit Äther ausgeschüttelt; es bildeten sich 2 klare Flüssigkeiten, eine blassgelbe, ätherische und eine farblose, wässrige.

Ich trocknete die ätherische Lösung, verdunstete darauf den Äther und kochte das zurückbleibende, gelbe Öl mit Alkohol und Tierkohle. Beim langsamen Verdunsten des Filtrates auf dem Wasserbade schieden sich sehr harte Kristalle aus, die aus heissem Alkohol wiederholt umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 121° C, während die Buttenberg'sche Verbindung bei 141—142° C schmilzt.

Der gepulverte Körper löst sich in Alkohol und Äther leicht auf, dagegen ist der kristallinische in Alkohol sehr schwer löslich. In Wasser ist die Substanz unlöslich.

Die gepulverten Kristalle sind auch in sehr verdünnter, heisser Natronlauge löslich. Aus dieser Lösung scheiden sich auf Zusatz von konzentrierter Natronlauge irisierende Kristalle — das Natriumsalz der Verbindung — aus. Säuert man die filtrierte, wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure an, so scheidet sich das Äthylen aus. Letzteres löst sich bedeutend schneller in Natronlauge, wenn man dasselbe vorher in Äther löst und diese Lösung mit konzentrierter Natronlauge schüttelt, dabei geht seltsamer Weise das Natriumsalz in den Äther über und färbt diesen gelb, verdünnt man nun mit viel Wasser und verdunstet den Äther unter häufigem Umschütteln des Gemisches, so bleibt das Natriumsalz im Wasser gelöst.

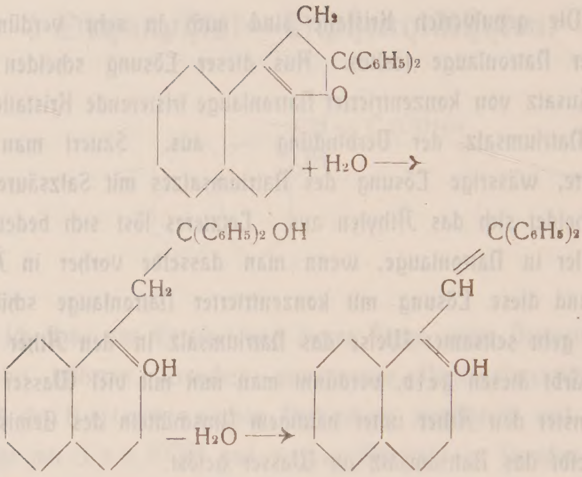
Die Verbindung entfärbt schwach alkalisch gemachte Permanganatlösung.

Analyse.

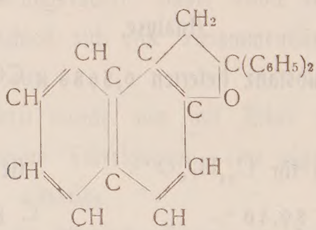
0,1735 g Substanz lieferten 0,5688 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O$:	Gefunden:
C 89,40 %	C 89,41 %
H 5,63 ,,	H 6,11 ,,

Das chemische Verhalten des Körpers deutet darauf hin, dass bei der Spaltung der Buttenbergschen Verbindung durch alkoholisches Kali unter Druck ein ungesättigtes Phenol gebildet wird. Aus der Elementaranalyse ergibt sich ferner, dass in einem Mol. des letzteren nur ein Atom Sauersfoff enthalten ist. Demnach entsteht das Äthylen aus dem Furfuranderivat in folgender Weise:

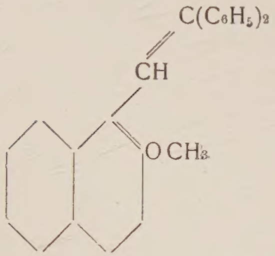


Der Buttenberg'schen Substanz kommt mithin die Konstitutionsformel zu:



Zur Charakterisierung des Äthylens wurde der Methyläther desselben dargestellt.

Methyläther
des β-Naphtyl-ω-Diphenyläthylens.



Das Phenol wurde in Äther gelöst, und diese Lösung mit wenig konzentrierter Natronlauge geschüttelt. Zu der ätherischen, das Natriumsalz des Phenols enthaltenden Lösung, fügte ich einen Überschuss von säurefreiem Dimethylsulfat hinzu und verdunstete den Äther langsam auf dem Wasserbade. Den Rückstand erwärmte ich mit sehr verdünnter Natronlauge, um das überschüssige Dimethylsulfat zu zersetzen; dabei schieden sich sehr harte Kristallmassen aus, welche nach dem Auswaschen mit Wasser aus heissem Alkohol umkristallisiert wurden.

Die Kristalle lösen sich in Alkohol und Äther sehr schwer; pulverisiert man dieselben aber, so sind sie darin weit leichter löslich. In Wasser und verdünnter heisser Natronlauge ist der Äther unlöslich. Schmelzpunkt 133° C.

Analyse.

0,1846 g lieferten 0,6054 g CO_2 und 0,1043 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{20}O$:	Gefunden:
C 89,02 %	C 89,44 %
H 6,23 „	H 6,29 „

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Stoermer, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abzustatten für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir jederzeit bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.